

U-Wp-5525 AOKI

#2

jc625 U.S. PTO  
09/539929  
03/31/00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application

New York, New York

Shigeru YAO, et al

March 31, 2000

Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: Concurrently

Examiner:

For: POROUS INSULATING FILM AND ITS LAMINATES

Hon. Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington D.C. 20231

LETTER

Sir:

Attached are the Certified Copies of the basic Japanese Applications relied upon by applicant to perfect the claim for convention priority under 35 U.S.C. 119.

Application No:

Filing Date:

11-116178

April 23, 1999

11-132755

May 13, 1999

11-337445

November 29, 1999

Would you kindly acknowledge receipt of the above-identified documents in the first Office Action.

"Express Mail" label # TB344019951US  
Date of Deposit March 31, 2000

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231

*Milton J. Wayne*  
BURGESS, RYAN & WAYNE

Respectfully submitted,

BURGESS, RYAN AND WAYNE

*Milton J. Wayne*  
Milton J. Wayne  
Reg. No. 17,906  
370 Lexington Avenue  
New York, New York 10017

MJW/mg

Attachments

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 4 月 2 3 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年特許願第 1 1 6 1 7 8 号

出 願 人

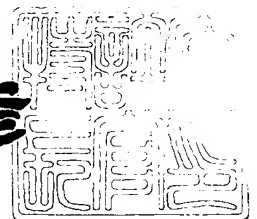
Applicant (s):

宇部興産株式会社

2 0 0 0 年 3 月 2 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 1 9 5 9 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 YT9941KW1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 02/16

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市西本町 1 - 1 2 - 3 2 宇部興産株式会社  
高分子研究所内

【氏名】 木内 政行

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市西本町 1 - 1 2 - 3 2 宇部興産株式会社  
高分子研究所内

【氏名】 川端 健嗣

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高  
分子研究所内

【氏名】 八尾 滋

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高  
分子研究所内

【氏名】 大矢 修生

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 長廣 眞臣

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質フィルム及びそれを用いた電池用セパレータ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多数の貫通微細孔を有するポリイミド多孔質フィルムであって、空孔率 30～85%、平均孔径 0.01～5  $\mu\text{m}$ 、最大孔径 10  $\mu\text{m}$  以下、膜厚 5～100  $\mu\text{m}$ 、透気度 30 秒/100 cc～2000 秒/100 cc、耐熱温度 200℃以上、105℃で 8 時間熱処理した際の熱収縮率が ±1% 以下であることを特徴とするポリイミド多孔質フィルム。

【請求項 2】 ポリイミド前駆体 0.3～60 重量%と溶媒 99.7～40 重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をフィルム状に流延し、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒に接触させることによってポリイミド前駆体を析出、多孔質化した後、該ポリイミド前駆体多孔質フィルムを熱処理或いは化学処理することを特徴とするポリイミド多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 3】 請求項 2 記載の溶媒置換速度調整材として、フィルム状に流延したポリイミド前駆体溶液の少なくとも片面に、透気性を有する不織布或いは多孔膜を積層することを特徴とするポリイミド多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 4】 請求項 2 記載の凝固溶媒として、ポリイミド前駆体の非溶媒またはポリイミド前駆体の溶媒 0.1～50 重量%と非溶媒 99.9～50 重量%からなる混合溶媒を用いることを特徴とするポリイミド多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 記載のポリイミド多孔質フィルムを構成要素として必ず含む単層または複層多孔質フィルム。

【請求項 6】 請求項 5 記載の単層または複層多孔質フィルムからなる電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池用セパレータや電解コンデンサ用隔膜等として有用な多孔質フィルムに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、電池用セパレータや電解コンデンサ用隔膜等としてポリオレフィン系多孔質フィルムが使用されている。特に、近年技術の高度化に伴い、リチウム電池等においては高精度、高機能のセパレータが要求されるようになってきた。

## 【0003】

電池を例にとってみると、近年高エネルギー密度、高起電力、自己放電の少ないリチウム電池のような非水電解液電池、特にリチウム二次電池が開発、実用化されている。リチウム電池の負極としては例えば金属リチウム、リチウムと他の金属との合金、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸着する能力又はインターカレーションにより吸蔵する能力を有する炭素材料、リチウムイオンをドーピングした導電性高分子材料等が知られており、また正極としては例えば  $(CF_x)_n$  で示されるフッ化黒鉛、 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $CuO$ 、 $Ag_2CrO_4$ 、 $TiO_2$ 、 $LiCoO_4$ 、 $LiMn_2O_4$  等の金属酸化物や硫化物、塩化物が知られている。

## 【0004】

また、非水電解液として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に  $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$  等の電解質を溶解したものが使用されている。

このようなリチウム二次電池の構成材料であるセパレータの役割は、正負両極の短絡を防止するとともに電池反応を阻害しないことにあり、前記有機電解液に対する耐薬品性の観点から以下のようなポリオレフィン系多孔膜が使用されている。

## 【0005】

①ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂の単層の多孔質フィルム（特公昭46-40119号公報、特公昭55-32531号公報、特公昭59-37292号公報、特海昭60-23954号公報、特開平2-75151号公報、米国特許第3679538号明細書等）。

②分子量の異なるポリエチレン混合物やポリエチレンとポリプロピレンの混合物を素材とした多孔質フィルム（特開平2-21559号公報、特開平5-331306号公報）。

③支持体に熱可塑性樹脂や不織布を用いた多孔質フィルム（特開平3-245457号公報、特開平1-258358号公報等）。

④材質の異なる熱可塑性樹脂の多孔質膜が複数枚積層された積層多孔質フィルム（特開昭62-10857号公報、特開昭63-308866号公報、特開平2-77108号公報、特開平5-13062号公報、特公平3-65776号公報、特開平6-55629号公報、特開平6-20671号公報、特開平7-307146号公報）。

上記多孔質フィルムは、一般に未延伸のフィルムを延伸により多孔化する延伸法や、抽出可能な充填剤、可塑剤等を配合した未延伸フィルムから溶媒で充填剤、可塑剤を抽出して多孔化し、必要に応じて抽出前或いは抽出後に1軸または2軸延伸を施す抽出法で製造されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

リチウム二次電池の組立工程においては、正極シート、負極シート及びセパレータを金属製の巻回ピンを用いて渦巻状に巻回する。この正極及び負極シート表面には、しばしば数 $\mu$ m程度の凹凸が存在するため、多孔質フィルムを電池用セパレータとしてリチウム電池に組込むと、極板表面の凹凸によってフィルムが損傷されるという不具合が生じる場合がある。セパレータの損傷は、電池の短絡を引き起す原因となるため、フィルム強度の向上が重要な課題となっている。

【0007】

リチウム二次電池に組込まれるセパレータの役割の一つは、異常時に孔閉塞して電流を遮断し、電池の発熱、発火を防ぐヒューズ機能である。ところが、近年、大型リチウム二次電池或いはマンガン系の正極部材を構成材料として含む一部のリチウム二次電池においては、孔閉塞して電流遮断するよりもむしろ高温域においても正負両極を短絡させない高い耐熱性を有するセパレータが求められる場合がある。このような場合、ポリオレフィンを素材としたセパレータでは、高分

子量化或いは架橋といった処理を施しても、耐熱性は十分とはいえず未だ改良の余地がある。

## 【0008】

さらに、製造工程において二軸延伸が施されるセパレータには、幅方向に大きな熱収縮性を有するという問題点があった。セパレータが、温度上昇とともにフィルム幅方向に熱収縮すると幅方向の寸法が小さくなり、幅方向端部の電極が露出して短絡を引き起こすことが懸念されている。また、ゲル状高分子を構成材料として含むリチウム二次電池の電解質支持体にセパレータを用いる場合やセパレータへの機能付与を目的とした種々の化学修飾を行う場合にもセパレータの幅方向のみならず機械方向も含めた熱収縮率が小さいことが好ましいことは容易に類推できる。

## 【0009】

従来より、耐熱性、耐薬品性、機械的強度に優れた高性能のガス分離膜としては、芳香族ポリアミド、ポリイミド-アミド、芳香族ポリイミドなどの分離膜が知られている。このようなガス分離膜は、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの重合反応によって得られたポリアミック酸の溶液を液状の薄膜に流延し、該薄膜を非溶媒中でイミド化しながら析出して、芳香族ポリイミドのガス分離膜を製造する方法（特開昭49-45152号公報）によって製造される。また、テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの重縮合反応で得られたポリアミック酸の溶液を調製し、そのポリアミック酸の溶液で液状の薄膜を形成し、その薄膜を非溶媒中で析出し、最後にそのポリアミック酸の半透膜を製造する方法、ポリアミック酸の溶液で薄膜を形成しながら一部イミド化を進めて、その薄膜を非溶媒中で析出し、最後にそのポリアミック酸-イミドの半透膜を加熱してイミド化を完結させてポリイミドの半透膜を製造する方法、さらに、ポリアミック酸の液状の薄膜を、イミド化剤含有非溶媒中で、イミド化しながら析出し、得られたイミド膜を加熱する方法などが知られている。溶媒中に溶解したポリアミック酸をフィルム状に流延した後、非溶媒と接触させてポリアミック酸の相分離析出を誘起する方法が知られている。

## 【0010】



これらの製造法によるガス分離膜は、非溶媒と接触する少なくとも一方の面に緻密層が形成され、且つフィルム内部に数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ の孔が存在した不均一構造を有する多孔質膜となる。フィルム表面に形成された緻密層はガスの分離能を発現するが、このようなガス分離膜を電池用セパレータとして用いた場合には、該緻密層が電池の充放電を阻害する障壁となる。さらにガス分離膜のフィルム内部に存在する孔構造は、フィルムの断面方向に貫通するというよりもむしろ独立気泡になっている場合が多く、電池用セパレータに要求される透気性という観点からも問題がある。

## 【0011】

リチウム二次電池では、リチウムイオンがセパレータを介して正負両極間を移動することによって充放電が行われるため、リチウムイオンが円滑に移動できるフィルムの断面方向に貫通し且つ表面に緻密層の存在しない多孔質構造が必要となる。

本発明の目的は、耐熱性、耐薬品性及び機械的強度に優れるポリイミドを用いて、フィルム断面方向に貫通孔を有し且つ表面に緻密層の存在しない多孔質フィルムを得ることで、電池組立が容易でしかも耐熱性及び安全性に優れた電池セパレータ用多孔質フィルムを提供することにある。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリイミド前駆体溶液を溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒に接触させることで、フィルム断面方向に貫通孔を有し且つ表面に緻密層の存在しないポリイミド多孔質フィルムが得られることを見出した。

すなわち本発明は、多数の貫通微細孔を有するポリイミド多孔質フィルムであって、空孔率30～85%、平均孔径0.01～5 $\mu\text{m}$ 、最大孔径10 $\mu\text{m}$ 以下、膜厚5～100 $\mu\text{m}$ 、透気度30秒/100cc～2000秒/100cc、耐熱温度200℃以上、105℃で8時間熱処理した際の熱収縮率が±1%以下であることを特徴とするポリイミド多孔質フィルムに関する。

また、本発明は、ポリイミド前駆体0.3～60重量%と溶媒99.7～40重量%からなる溶液を調製し、前記溶液をフィルム状に流延し、溶媒置換速度調

整材を介して凝固溶媒に接触させることによってポリイミド前駆体を析出、多孔質化した後、該ポリイミド前駆体多孔質フィルムを熱処理或いは化学処理することを特徴とするポリイミド多孔質フィルムの製造方法に関する。

本発明のポリイミド多孔質フィルムの製造法では、溶媒置換速度調整材として、フィルム状に流延したポリイミド前駆体溶液の少なくとも片面に、透気性を有する不織布或いは多孔膜を積層することを特徴とする。

本発明のポリイミド多孔質フィルムの製造法では、凝固溶媒として、ポリイミド前駆体の非溶媒またはポリイミド前駆体の溶媒 0.1～50 重量%と非溶媒 99.9～50 重量%からなる混合溶媒を用いることを特徴とする。

また、本発明は該ポリイミド多孔質フィルムを少なくとも構成要素として必ず含む単層または複層多孔質フィルムに関する。

さらに、本発明は、前記単層または複層多孔質フィルムからなる電池用セパレータに関する。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のポリイミド前駆体とは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の好ましくは芳香族化合物に属するモノマーを重合して得られたポリアミック酸或いはその部分的にイミド化したものであり、熱処理或いは化学処理することで閉環してポリイミド樹脂とすることができる。ポリイミド樹脂とは、後述のイミド化率が約 50%以上の耐熱性ポリマーである。

#### 【0014】

ポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、パラクロロフェノール、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ピリジン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、フェノール、クレゾールなどが挙げられる。

#### 【0015】

テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分は、上記の有機溶媒中に大略等モル溶解、重合して、対数粘度 (30℃、濃度; 0.5 g/100 mL NMP) が 0.3 以上、特に 0.5～7 であるポリイミド前駆体が製造される。また、重

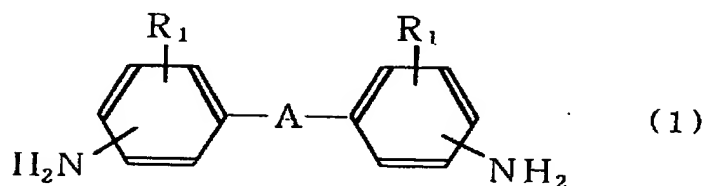
合を約 80℃以上の温度で行った場合に、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体が製造される。

【0016】

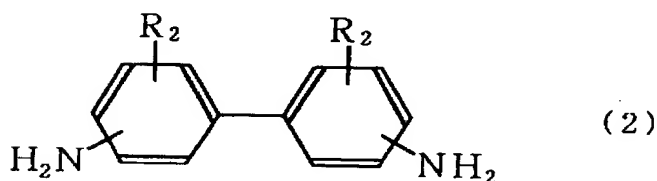
芳香族ジアミンとしては、例えば、下記一般式 (1) 又は (2)

【0017】

【化 1】



または



【0018】

(ただし、前記一般式において、 $R_1$ または $R_2$ は、水素、低級アルキル、低級アルコキシなどの置換基であり、 $A$ は、 $O$ 、 $S$ 、 $CO$ 、 $SO_2$ 、 $SO$ 、 $CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ などの二価の基である。)で示される芳香族ジアミン化合物が好ましい。なお、一般式 (1) における 2 つの  $R_1$  は同一でも異なってもよく、同様に一般式 (2) における 2 つの  $R_2$  は同一でも異なってもよい。

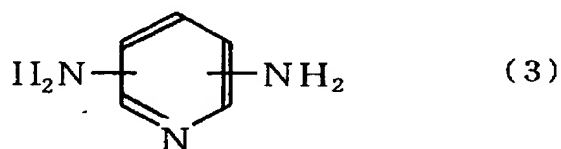
【0019】

具体的な化合物としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (以下、DADE と略記することもある)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。

また、前記以外の芳香族ジアミンとしては、例えば下記一般式 (3)

【0020】

## 【化 2】



## 【0021】

で示されるジアミノピリジン化合物であってもよく、具体的には、2, 6-ジアミノピリジン、3, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジンなどが挙げられる。

## 【0022】

ビフェニルテトラカルボン酸成分としては、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、s-BPDAと略記することもある）、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、a-BPDAと略記することもある）が好ましいが、2, 3, 3', 4' - 又は3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、あるいは2, 3, 3', 4' - 又は3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸の塩またはそれらのエステル化誘導体であってもよい。ビフェニルテトラカルボン酸成分は、上記の各ビフェニルテトラカルボン酸類の混合物であってもよい。

## 【0023】

また、上記のビフェニルテトラカルボン酸成分は、前述のビフェニルテトラカルボン酸類のほかに、テトラカルボン酸として、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)チオエーテル、ブタンテトラカルボン酸、あるいはそれらの酸無水物、塩またはエステル化誘導体などのテトラカルボン酸類を、全テトラカルボン酸成分に対して10モル%以下、特に5モル%以下の割合で含有してもよい。

## 【0024】

重合されたポリイミド前駆体は、前記有機溶媒に0.3～60重量%、好まし

くは1%~30重量%の割合で溶解してポリイミド前駆体溶液に調製される(重合溶液をそのまま用いても良い)。ポリイミド前駆体の割合が0.3重量%より小さいと多孔質膜を作製した際のフィルム強度が低下するので適当でなく、60重量%より大きいと多孔質膜のイオン透過性が低下するため、上記範囲の割合が好適である。また、調製されたポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は10~10000ポイズ、好ましくは40~3000ポイズである。溶液粘度が10ポイズより小さいと多孔質膜を作製した際のフィルム強度が低下するので適当でなく、10000ポイズより大きいとフィルム状に流延することが困難となるので、上記範囲が好適である。

#### 【0025】

本発明の多孔質フィルムには、電池用セパレータとしての特性を損わない範囲において、界面活性剤、難燃剤、着色剤、或いはガラス繊維、ケイ素系繊維等の補強材が含まれても良い。これらの添加剤及び補強材は上記ポリイミド前駆体溶液に適宜配合することができる。

#### 【0026】

ポリイミド前駆体溶液は、フィルム状に流延された後、少なくとも片面に溶媒置換速度調整材を配した積層フィルムとされる。ポリイミド前駆体溶液の流延積層フィルムを得る方法としては特に制限はないが、該ポリイミド前駆体溶液を基台となるガラス等の板上或いは可動式のベルト上に流延した後、流延物表面を溶媒置換速度調整材で覆う方法、該ポリイミド前駆体溶液をスプレー法或いはドクターブレード法を用いて溶媒置換速度調整材上に薄くコーティングする方法、該ポリイミド前駆体溶液をTダイから押出して溶媒置換速度調整材間に挟み込み、両面に溶媒置換速度調整材を配した3層積層フィルムを得る方法などの手法を用いることができる。

#### 【0027】

溶媒置換速度調整材としては、前記多層フィルムを凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体を析出させる際に、ポリイミド前駆体の溶媒及び凝固溶媒が適切な速度で透過する事が出来る程度の透過性を有するものが好ましい。溶媒置換速度調整材の膜厚は5~500 $\mu$ m、好ましくは10~100 $\mu$ mであり、フィルム

断面方向に貫通した $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の孔が十分な密度で分散しているものが好適である。溶媒置換速度調整材の膜厚が上記範囲より小さいと溶媒置換速度が速すぎる為に析出したポリイミド前駆体表面に緻密層が形成されるだけでなく凝固溶媒と接触させる際にシワが発生する場合があるので適当でなく、上記範囲より大きいと溶媒置換速度が遅くなる為にポリイミド前駆体内部に形成される孔構造が不均一となる。

## 【0028】

溶媒置換速度調整材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロース、テフロンなどを材料とした不織布或いは多孔膜などが用いられ、特にポリオレフィン製の微多孔質膜を用いた際に、製造されたポリイミド多孔質フィルム表面の平滑性に優れるので好適である。

## 【0029】

複層化されたポリイミド前駆体流延物は、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒99.9～50重量%と前記ポリイミド前駆体の溶媒0.1～50重量%との混合溶媒を用いることができる。非溶媒及び溶媒の組合わせには特に制限はないが、凝固溶媒に非溶媒と溶媒からなる混合溶媒を用いた場合に析出したポリイミド前駆体の多孔質構造が均一となるので好適である。

## 【0030】

多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは、ついで熱処理或いは化学処理が施される。ポリイミド前駆体フィルムの熱処理は、溶媒置換速度調整材を取り除いたポリイミド前駆体多孔質フィルムをピン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中にて $280 \sim 500^\circ\text{C}$ で5～60分間行われる。

## 【0031】

ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物を脱水剤として用い、トリエチルアミン等の第三級アミンを触媒として行わ

れる。また、特開平 4-339835 号公報のように、イミダール、ベンズイミダゾール、もしくはそれらの置換誘導体を用いても良い。

## 【0032】

ポリイミド前駆体多孔質フィルムの化学処理は、ポリイミド多孔質フィルムを複層構成で製造する場合に好適に用いられる。複層ポリイミド多孔質フィルムは、例えば溶媒置換速度調整材として用いるポリオレフィン微多孔膜表面をポリイミド多孔質層との界面接着性を改良するためにプラズマ、電子線或いは化学処理した後、ポリイミド前駆体溶液流延物と複層化し、凝固溶媒との接触によってポリイミド前駆体溶液流延物を析出、多孔質化し、次いで化学処理を行うことで製造することができる。複層ポリイミド多孔質フィルムの化学処理は、積層する溶媒置換速度調整材の融点或いは耐熱温度以下の温度範囲で行われることが好ましい。

## 【0033】

熱処理或いは化学処理したポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は、50%以上、好ましくは75%以上である。イミド化率が50%より小さいと、多孔質フィルムをセパレータとして用いた際に、電池内で脱水による水分を発生させる可能性があるため適当でない。

## 【0034】

イミド化率は赤外吸収スペクトルを用いる方法(ATR法)により、 $740\text{ cm}^{-1}$ 或いは $1780\text{ cm}^{-1}$ のイミド基の特性吸収と、内部標準としてのフェニル基の $1510\text{ cm}^{-1}$ の吸収との吸光度比を計算により求め、別に求めたイミド化率100%のポリイミドフィルムにおける対応する吸光度比との比率として百分率(%)の単位にて示した。

## 【0035】

このようにして製造されるポリイミド多孔質フィルムは、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、空孔率30~85%、好ましくは40~70%、平均孔径0.01~5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05~1  $\mu\text{m}$ で最大孔径10  $\mu\text{m}$ 以下である。

空孔率が低すぎると電池用セパレータとして使用したときの機能が十分でなく

、また大きすぎると機械的強度が悪くなる。また、平均孔径が小さすぎると、電池用セパレータとして使用したときイオンの移動性が悪くなり、平均孔径が大きすぎるとイオンの移動性が大きすぎるので不適當である。

また、該ポリイミド多孔質フィルムは単層或いは複層のいずれの構成であってもよく、フィルム全体の膜厚が $5\sim 100\mu\text{m}$ 、透気度 $30\text{秒}/100\text{cc}\sim 2000\text{秒}/100\text{cc}$ に調製され、ポリイミド多孔質層の耐熱温度は $200^{\circ}\text{C}$ 以上、また、 $105^{\circ}\text{C}$ で8時間熱処理した際の熱収縮率は $\pm 1\%$ 以下である。ポリイミド多孔質層の耐熱温度は $200^{\circ}\text{C}$ 以上であればよく、上限温度については特に限定されないが、通常 $500^{\circ}\text{C}$ 以下のポリイミド多孔質層が好適に使用される。なお、熱収縮率は、後記実施例1記載の方法により求めた。

#### 【0036】

次に実施例及び比較例を示し、本発明の多孔質フィルムについて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

テトラカルボン酸成分としてs-BPDAを、ジアミン成分としてDADEを用い、s-BPDAに対するDADEのモル比が0.994で且つ該モノマー成分の合計重量が20重量%になるようにNMPに溶解し、 $40^{\circ}\text{C}$ 、6時間重合を行ってポリイミド前駆体を得た。ポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は500ポイズであった。

#### 【0037】

得られたポリイミド前駆体溶液を、ガラス板上に厚みが約 $150\mu\text{m}$ になるように流延し、溶媒置換速度調整材として透気度 $550\text{秒}/100\text{cc}$ のポリオレフィン製微多孔膜（宇部興産（株）製；UP-3025）でシワの生じないように表面を覆った。該積層物をメタノール中に5分間浸漬し、溶媒置換速度調整材を介して溶媒置換を行うことでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行った。

#### 【0038】

析出したポリイミド前駆体多孔質フィルムを水中に15分間浸漬した後、ガラ



ス板及び溶媒置換速度調整材から剥離し、ピンテンターに固定した状態で、大気中にて300℃、10分間熱処理を行った。ポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は80%であり、フィルム断面方向に貫通孔を有していた。

### 【0039】

得られたポリイミド多孔質フィルムの膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、突刺強度、熱収縮率の測定結果を表1に、後述の手法で測定した電気抵抗の温度依存性を図1に示す。電気抵抗は、200℃近傍の温度領域で非水電解液の枯渇に伴う僅かな増加を示すが、測定前後の多孔質フィルムの構造観察からも形状及び構造変化が生じていなかった。図2及び図3に得られたポリイミド多孔膜フィルムのガラス面側と溶媒置換速度調整材面側の表面構造の電子顕微鏡写真(3000倍)を示す。また、図4に得られたポリイミド多孔膜フィルムの断面構造の電子顕微鏡写真(1500倍)を示す。

上記評価の方法は以下に従って行った

#### ①透気度

JIS P8117に準じて測定した。

測定装置としてB型ガーレーデンソメーター(東洋精機社製)を使用した。

試料片を直径28.6mm、面積645mm<sup>2</sup>の円孔に締付ける。内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し、透気度(ガーレー値)とした。

#### ②空孔率

所定の大きさに切取った多孔質フィルムの膜厚及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次の式(1)によって求めた。式(1)のSは多孔質フィルムの面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dはポリイミドの密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34とした。

式(1)

$$\text{空孔率} = S \times d \times D / w \times 100$$

#### ③平均孔径

多孔質フィルム表面の走査型電子顕微鏡写真より、50点以上の開孔部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から式(2)に従って孔形状が真円である

とした際の平均直径を計算より求めた。式(2)の $S_a$ は孔面積の平均値を意味する。

式(2)

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$$

#### ④突刺強度

試料を直径11.28mm、面積 $1\text{ cm}^2$ の円孔ホルダーに固定し、先端形状が0.5R、直径1mm $\phi$ のニードルを2mm/secの速度で下降させ突刺し、貫通荷重を測定した。

#### ⑤熱収縮率

所定の長さに目盛りを記した試料を、無拘束状態で105℃に設定したオーブン中で8時間静置し、取出した後の寸法を測定した。熱収縮率は次の式(3)に従う。式(3)の $L_1$ はオーブンから取出した後のフィルム寸法を意味し、 $L_0$ は初期のフィルム寸法を意味する。

式(3)

$$\text{熱収縮率} = L_1 / L_0 \times 100$$

#### ⑥電気抵抗の温度依存性

自製の電気抵抗測定用セル(図5)を用いて、電気抵抗の温度依存性を測定した。多孔質フィルムは、ジメトキシエタン/プロピレンカーボネートの1:1(vol/vol)混合液に過塩素酸リチウムを溶解して1M/Lに調製した非水電解液に浸して脱気し、該非水電解液を微多孔中に含ませた。この試料(セパレータ)8を二つのニッケル製電極3,4間に挟み込み、測定用セル内にセットして、オーブン中で室温から2℃/minの速度で昇温を行った。電極間の電気抵抗は日置電気(株)製3520 LCR HiTESTERを用いて測定した。なお、図5中、縦断面図における4個所の締め付け部のうち便宜上1個所のみを示した。

図6に得られたポリイミド多孔膜フィルムについて電気抵抗の温度依存性を測定した後の多孔膜フィルムの断面構造の電子顕微鏡写真(1500倍)を示す。

【0040】

#### 実施例2

流延するポリイミド前駆体溶液の濃度を 15 重量%とした以外は実施例 1 と同様にしてポリイミド多孔質フィルムを得た。得られた多孔質フィルムの膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、突刺強度の測定結果を表 2 に示す。図 7 に得られたポリイミド多孔膜フィルムの表面構造の電子顕微鏡写真 (5000 倍) を示す。

【0041】

#### 実施例 3

流延するポリイミド前駆体溶液の濃度を 15 重量%、凝固溶媒にアセトンを用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリイミド多孔質フィルムを得た。得られた多孔質フィルムの膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、突刺強度の測定結果を表 2 に示す。図 8 に得られたポリイミド多孔膜フィルムの表面構造の電子顕微鏡写真 (5000 倍) を示す。

【0042】

#### 実施例 4

テトラカルボン酸成分として s-BPDA を、ジアミン成分として DAD を用い、DAD に対する s-BPDA のモル比が 0.994 で且つ該モノマー成分の合計重量が 5 重量%になるようにパラクロロフェノールに混合し、200℃で攪拌しながら 10 時間重合を行って、部分的に閉環してイミド化したポリイミド前駆体溶液を得た。ポリイミド前駆体溶液の溶液粘度は 800 ポイズであった。

【0043】

得られたポリイミド前駆体溶液を、ガラス板状に厚みが 300  $\mu\text{m}$  になるように流延し、溶媒置換速度調整材として透気度 550 秒/100 cc の実施例 1 で使用したのと同じポリオレフィン微多孔膜 (宇部興産 (株) 製) でシワの生じないように流延された溶液の表面を覆った。該積層物をアセトン中に 20 分間浸漬し、溶媒置換速度調整材を介して溶媒置換を行うことでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行った。

【0044】

析出したポリイミド前駆体多孔質フィルムを 40℃のメタノール中に 1 時間浸漬し、ガラス板及び溶媒置換速度制御材から剥離した。剥離したフィルムを 50

℃のヘキサン中に25分間浸漬した後、ピンテナーに固定した状態で、大気中にて300℃、20分間の熱処理を行った。ポリイミド多孔質フィルムのイミド化率は80%であり、フィルム断面方向に貫通孔を有していた。図9に得られたポリイミド多孔膜フィルムの表面構造の電子顕微鏡写真(5000倍)を示す。また、図10に得られたポリイミド多孔膜フィルムの断面構造の電子顕微鏡写真(750倍)を示す。

## 【0045】

## 比較例1

吐出幅400mm、吐出リップ開度2mmのTダイを使用し、密度0.964、メルトインデックス0.33、融点132℃の高密度ポリエチレン(三井化学株式会社製 ハイゼックス5202B)を、163℃で溶融押出した。

吐出フィルムは、125℃の冷却ロールに導かれ、25度の冷風が吹きつけられて冷却された後、10m/minで引取られた。

## 【0046】

この未延伸ポリエチレンフィルムは、引取り方向を固定された状態で、125℃に保持した熱風循環オープン中で150秒間熱処理された。次いで熱処理されたフィルムは、35℃に保持されたニップロール間で50%低温延伸された。ニップロール間の長さは350mm、供給側のロール速度は1.2m/minであった。

## 【0047】

引続き80℃に加熱された熱風循環オープン中でロール周速差を利用して総延伸量200%まで高温延伸された後、108℃に加熱されたロールで25%緩和させて28秒間熱固定され、ポリエチレン多孔質フィルムを得た。

得られた多孔質フィルムの膜厚、透気度、空孔率、平均孔径、突刺強度、熱収縮率の測定結果を表1に、電気抵抗の温度依存性を図1に示す。電気抵抗は、120℃近傍の温度領域で多孔質フィルムの孔閉塞に伴う急激な増加を示した後、溶融、破膜した。

## 【0048】

## 比較例2

実施例 1 において、溶媒置換速度調整材を使用しないで凝固溶媒との接触を行った以外は同様にしてポリイミド多孔質フィルムを得た。得られた多孔質フィルムは、凝固溶媒との接触面及びガラス面の両平面に緻密層を有し、フィルム内部には断面方向に貫通していない独立気泡状の孔構造が観察された。図 11 に得られたポリイミド多孔膜フィルムの断面構造の電子顕微鏡写真（700 倍）を示す。

【0049】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	44	25
透気度 (秒/100cc)	378	600
空孔率 (%)	59.3	45.4
平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.72	0.07
突刺強度 (gf)	562	340
熱収縮率 (%)	0.3	MD 42.9 TD -3.1

【0050】

【表 2】

	実施例 2	実施例 3
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	40	47
透気度 (秒/100cc)	217	147
空孔率 (%)	59.3	40.0
平均孔径 ( $\mu\text{m}$ )	0.20	0.29
突刺強度 (gf)	522	542

【0051】

【発明の効果】

本発明によると、溶媒置換速度調整材の使用及び製膜条件の制御により、耐熱性、耐薬品性及び機械的強度に優れるポリイミドを用いたフィルム断面方向に貫通孔を有し且つ表面に緻密層の存在しない多孔質フィルムを製造することが可能となった。このポリイミド多孔質フィルムを使用することで、電池組立が容易でしかも耐熱性及び安全性に優れた電池セパレータ用多孔質フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1及び比較例1の多孔質フィルムについて測定した電気抵抗の温度依存性を示す図である。

【図2】 実施例1の多孔質フィルムのガラス面側の表面構造を示す電子顕微鏡写真（3000倍）である。

【図3】 実施例1の多孔質フィルムの溶媒置換速度調整材面側の表面構造を示す電子顕微鏡写真（3000倍）である。

【図4】 実施例1の多孔質フィルムの断面構造を示す電子顕微鏡写真（1500倍）である。

【図5】 電気抵抗測定用セルの概略図である。

【図6】 実施例1の多孔質フィルムについて電気抵抗の温度依存性を測定した後の多孔質フィルムの断面構造を示す電子顕微鏡写真（1500倍）である。

【図7】 実施例2のポリイミド多孔質フィルムの表面構造を示す電子顕微鏡写真（5000倍）である。

【図8】 実施例3のポリイミド多孔質フィルムの表面構造を示す電子顕微鏡写真（5000倍）である。

【図9】 実施例4のポリイミド多孔質フィルムの表面構造を示す電子顕微鏡写真（5000倍）である。

【図10】 実施例4の多孔質フィルムの断面構造を示す電子顕微鏡写真（750倍）である。

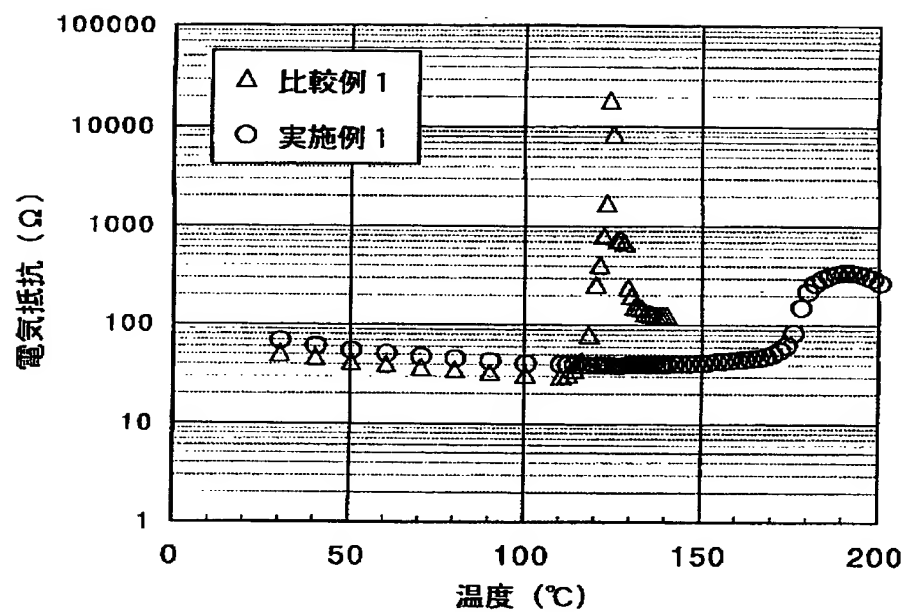
【図 1 1】 比較例 2 のポリイミド多孔質フィルムの断面構造を示す電子顕微鏡写真（700 倍）である。

【符号の説明】

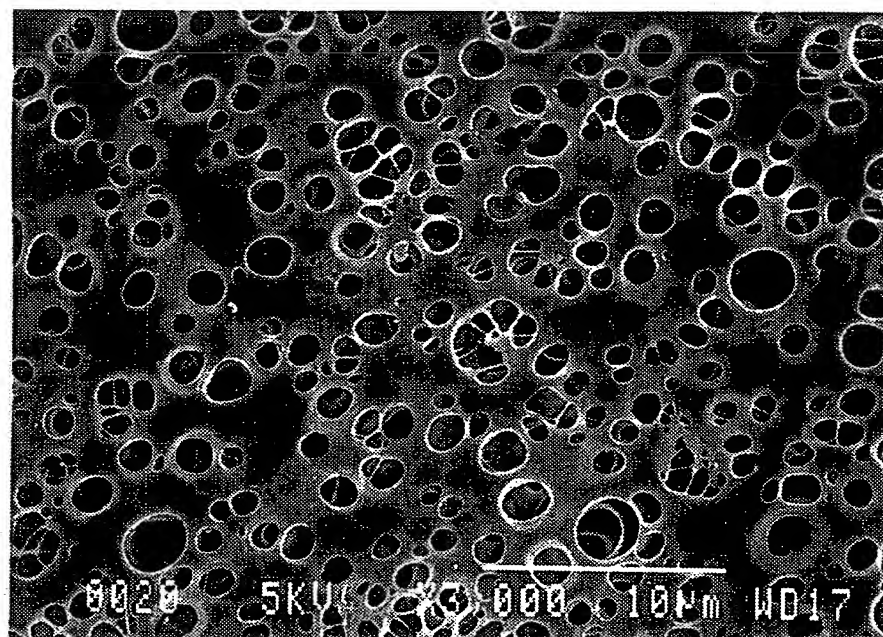
- 1 : トップケース（アルミニウム製）
- 2 : トップ集電体（ステンレス製）
- 3 : トップ電極（ニッケル製）
- 4 : ボトム電極（ニッケル製）
- 5 : ボトム集電体（ステンレス製）
- 6 : ボトムケース（テフロン製）
- 7 : スペーサ（テフロン製）
- 8 : セパレータ（試料）
- 9 : 六角穴付きボルト
- 10 : 蝶ナット
- 11 : カラー（黄銅）
- 12 : スプリング（SUS）

【書類名】 図面

【図 1】

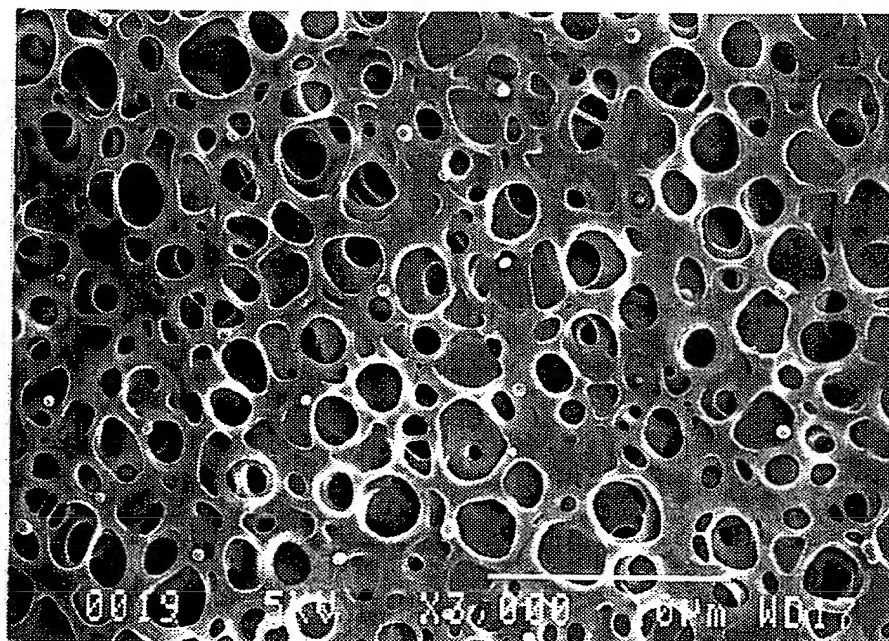


【図 2】

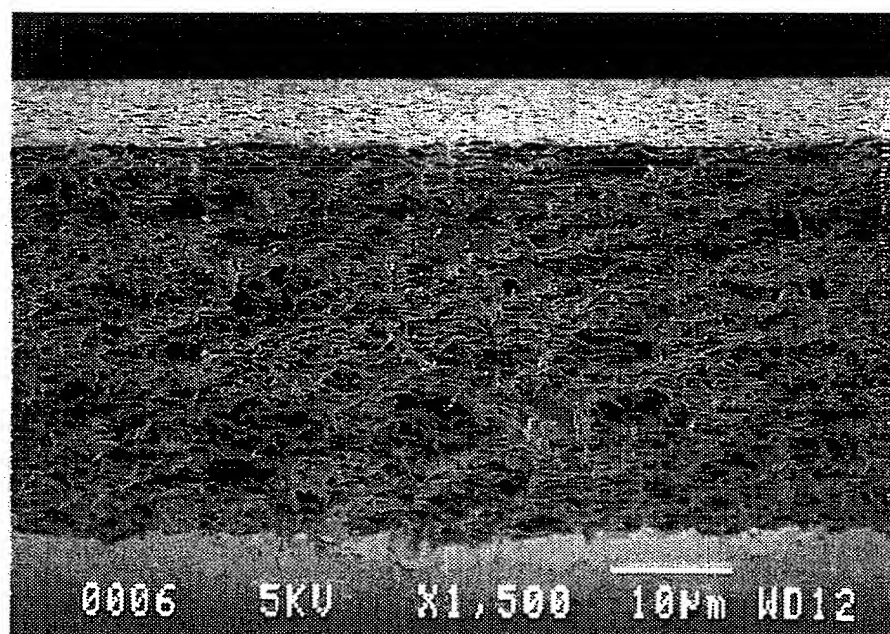




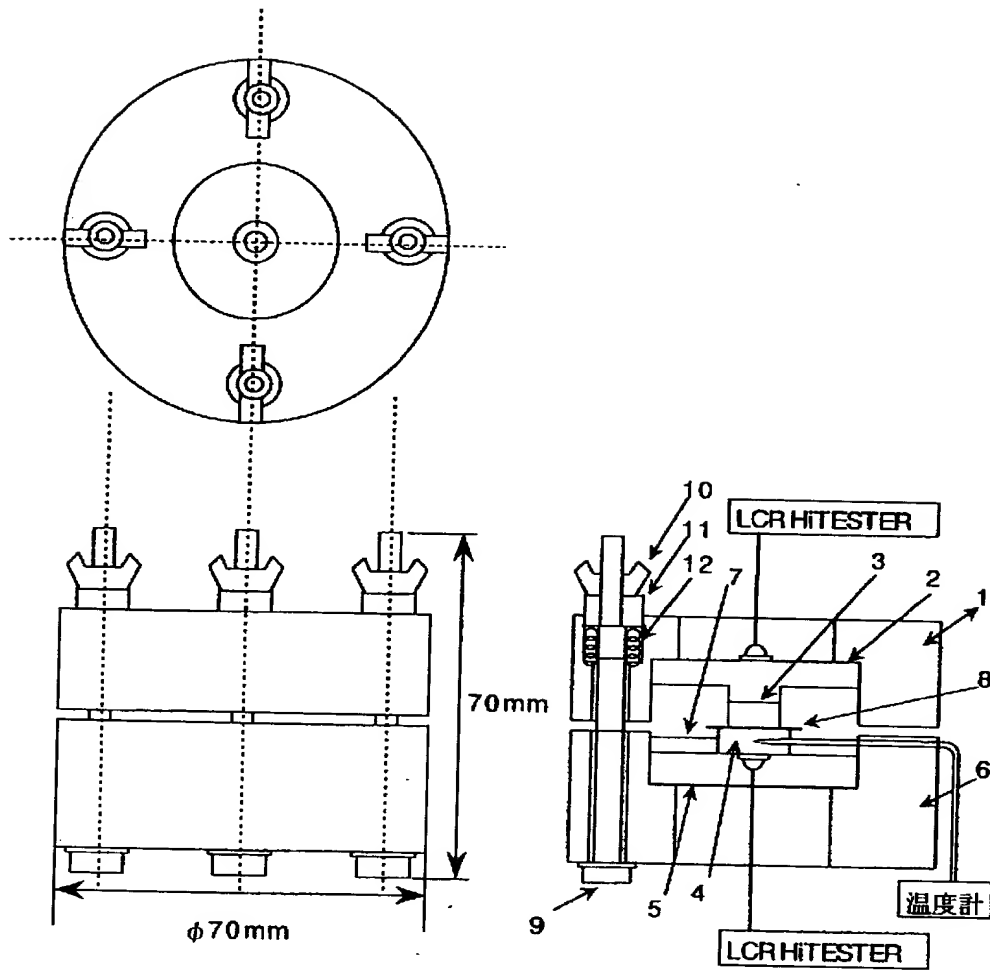
【図3】



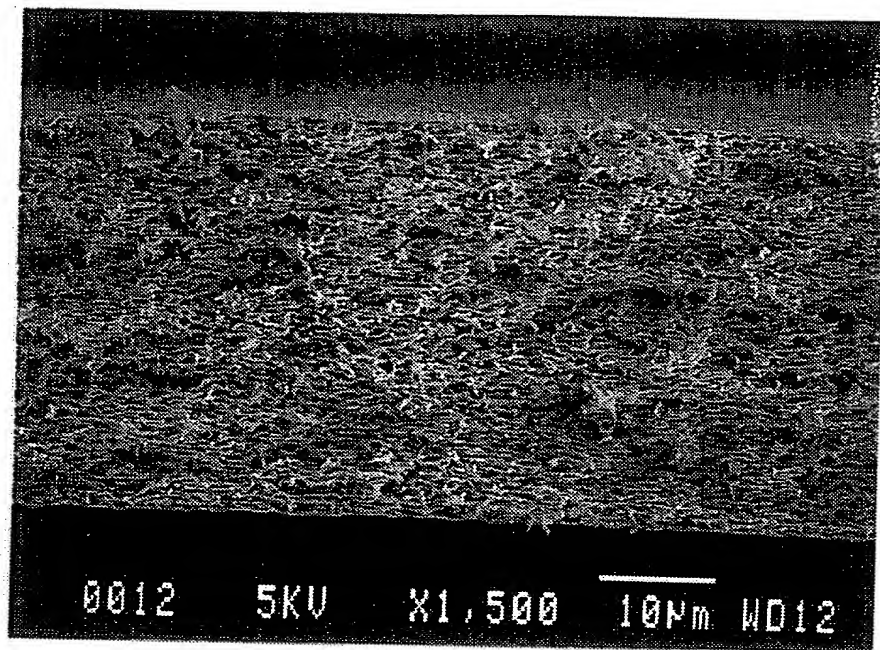
【図4】



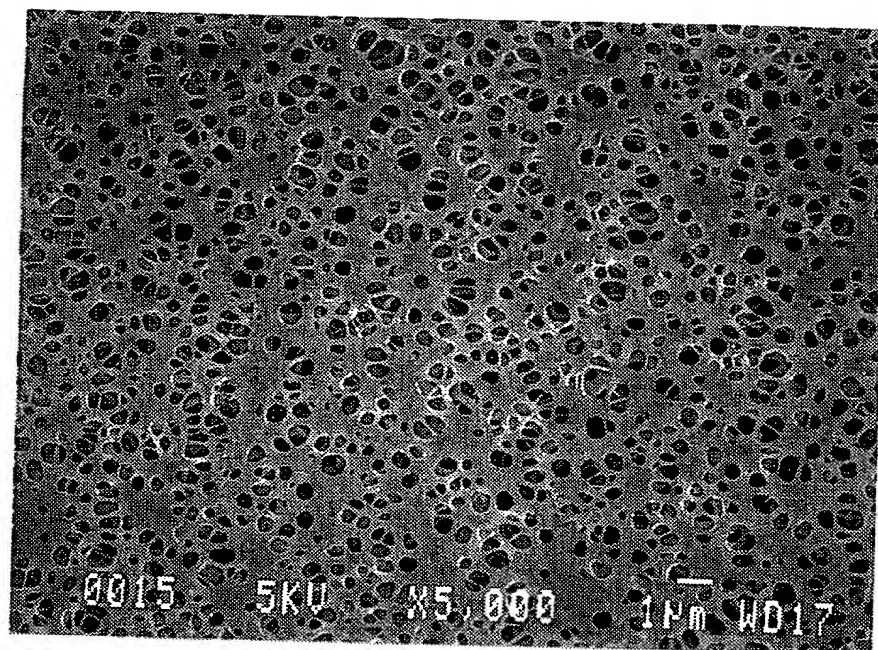
【図 5】



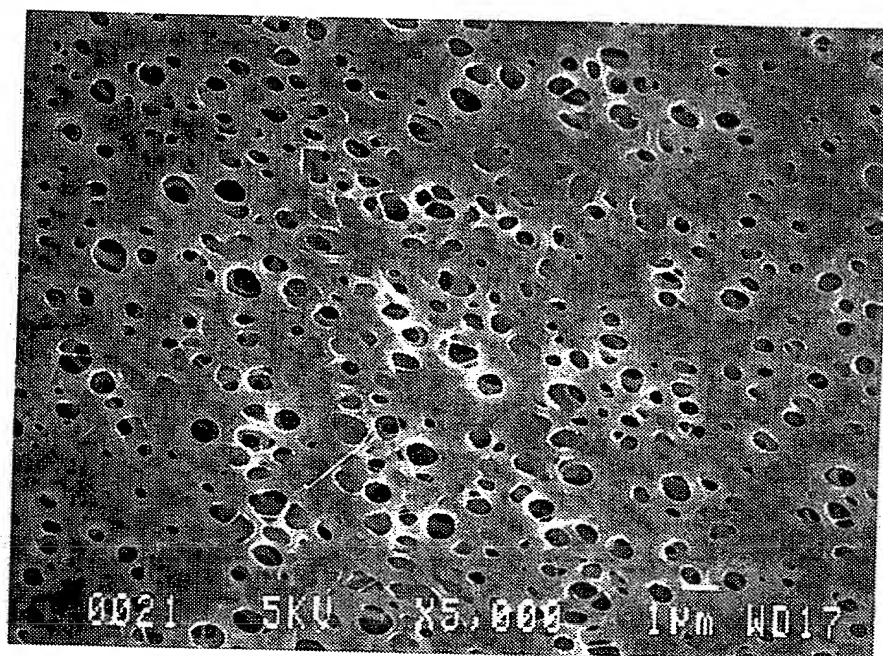
【図6】



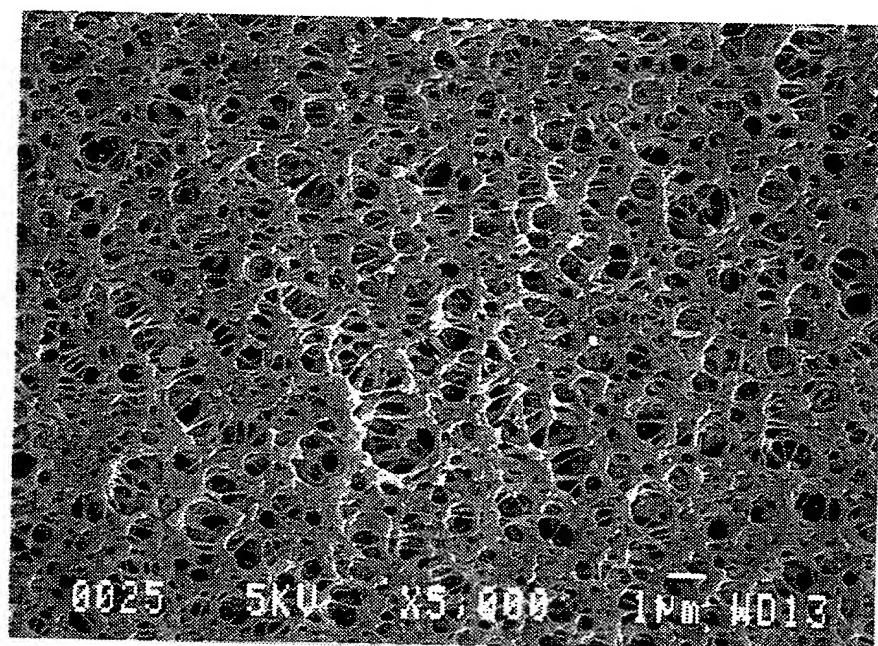
【図7】



【図8】

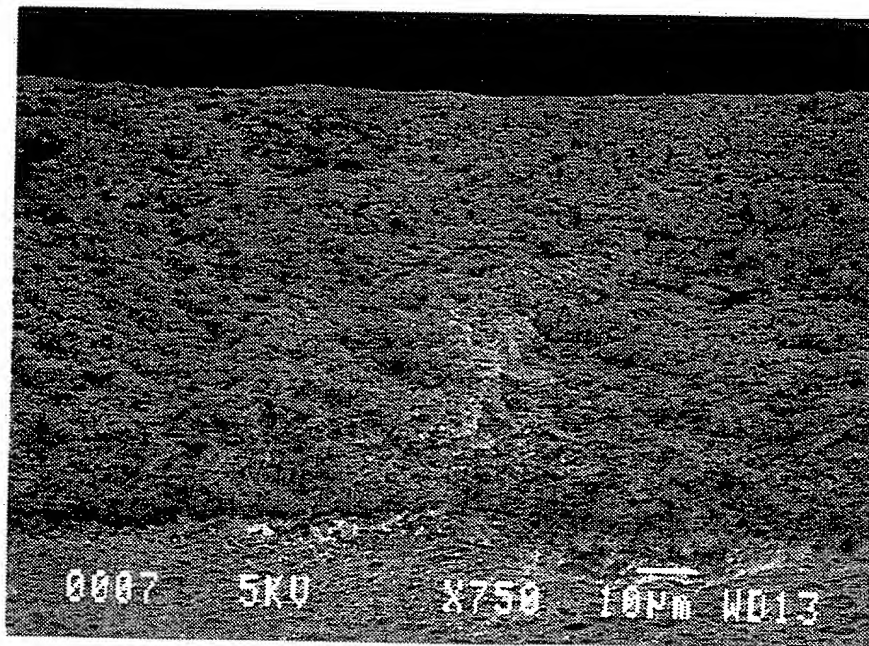


【図9】

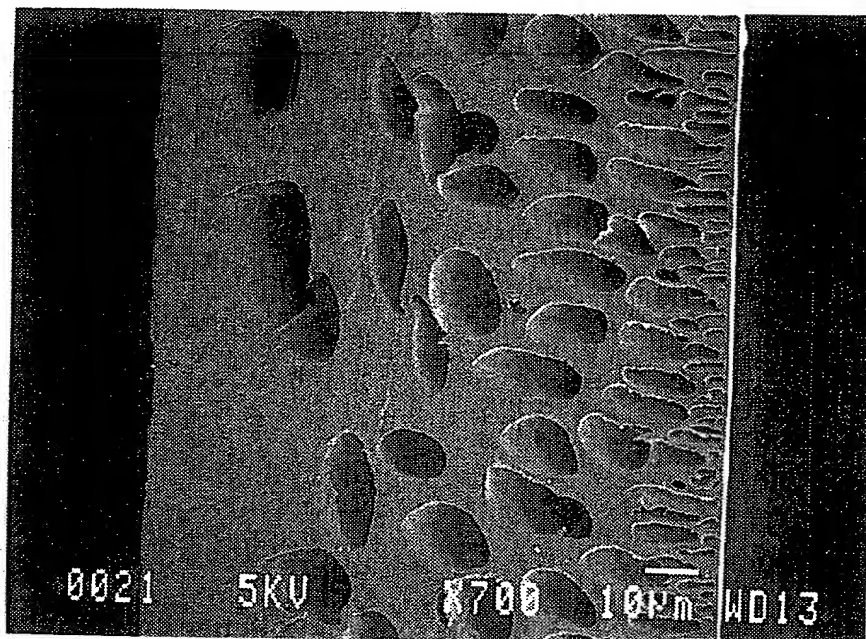




【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電池組立が容易でしかも耐熱性及び安全性に優れた電池セパレータ用多孔質フィルムを提供する。

【解決手段】 多数の貫通微細孔を有するポリイミド多孔質フィルムであって、空孔率30～85%、平均孔径0.01～5 $\mu$ m、最大孔径10 $\mu$ m以下、膜厚5～100 $\mu$ m、透気度30秒/100cc～2000秒/100cc、耐熱温度200℃以上、105℃で8時間熱処理した際の熱収縮率が±1%以下であるポリイミド多孔質フィルムに関する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第116178号
受付番号	59900392937
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 4月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 4月23日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
氏 名 宇部興産株式会社